

(JP Kokoku Publication No.

## WATERSOLUBLE FILMFORMING RESIN COMPOSITION

59-005637)

Publication number: JP56065052

Publication date: 1981-05-02

Inventor: KONISHI AKIRA; HAMANAKA KEIICHI; EBARA  
TOSHIHARU; SEKIGUCHI HISAFUMI; ARIGA  
NAGAROU

Applicant: DAINIPPON INK &amp; CHEMICALS

Classification:

- International: C09D5/44; C08G18/00; C08G18/58; C08G59/00;  
C08G59/14; C08G59/40; C09D5/02; C09D163/00;  
C09D175/00; C09D5/44; C08G18/00; C08G59/00;  
C09D5/02; C09D163/00; C09D175/00; (IPC1-7):  
C08G59/14; C08G59/40; C09D3/58; C09D5/02

- European:

Application number: JP19790139942 19791031

Priority number(s): JP19790139942 19791031

Report a data error here

## Abstract of JP56065052

PURPOSE: To provide a water-soluble thermosetting type film-forming resin compsn. having excellent adhesive properties, water resistance, corrosion resistance and chemical resistance, consisting of a water-soluble epoxy resin-amine adduct and a water-soluble epoxy resin-amine adduct hardener.

CONSTITUTION: There is provided a compsn. consisting of a water-soluble epoxy resin-amine adduct (A), which is neutralized by an acidic material and solubilized, and a water-soluble epoxy resin-amine adduct hardener (B), to which a blocked isocyanate cpd. is partially added. As said adduct (A), the cpd. are preferred which are obtd. by reacting an epoxy resin with a prim. amine and/or a sec. amine and neutralizing the reaction product with an acidic material. As said adduct (B), the cpd. are preferred which are obtd. by reacting an epoxy resin with a prim. amine and/or a sec. amine, partially adding a blocked isocyanate cpd. to the active hydrogen of the resulting reaction product and neutralizing the resulting addition product with an acidic material.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



【物件名】

刊行物 5

【添付書類】

8



刊行物 5

特許庁 (JP) 特許出願公告

特許公告 (B2) 昭59-5631

②Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

④公告 昭和59年(1984)2月6日

C 09 D 3/72

5516-4 J

発明の数 1

C 09 D 3/58

5516-4 J

C 09 D 3/40

5516-4 J

(全 8 頁)

1

2

## ④水溶性核膜用樹脂組成物

⑤特 願 昭54-139942

⑥出 願 昭54(1979)10月31日

⑥公 開 昭56-65052

⑥昭56(1981)6月2日

⑦発 明 者 小西 明

〒千葉市都賀 2-8-1 レジデンス

⑦発 明 者 浜中 啓一

〒千葉市大川 3-11-60-2

⑦発 明 者 江原 俊治

〒千葉市辰巳台東 4-4

⑦発 明 者 関口 尚史

〒千葉市大宮市 5-6-10

⑦発 明 者 有賀 長郎

〒千葉市小仲台町1207-1 第2箱

〒毛ハイツ16棟104号

⑦出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

⑦代 理 人 弁理士 高橋 勝利

⑧参考文献

特 願 昭51-103135 (JP, A)

特 願 昭51-123225 (JP, A)

特 願 昭52-11228 (JP, A)

特 願 昭54-93024 (JP, A)

## ④特許請求の範囲

1 それぞれ酸性物質で中和され水酸化された、水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)とから成る水溶性熱硬化型複合形成樹脂組成物。

2 上記の水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)が、エポキシ樹脂に第1級アミンおよび/または第2級アミンを反応させて得られる反応生成物を

酸性物質で中和せしめたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3 前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)が、エポキシ樹脂に第1級アミンおよび/または第2級アミンを反応させて得られる反応生成物中の活性水素に、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を、少なくとも2個のブロック化されたイソシアネート基を

存在せしめるような割合で付加させて得られる付加生成物を酸性物質で中和せしめたものであることを

特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

4 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

5 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

6 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

7 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

8 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

9 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

10 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

11 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

12 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

13 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

14 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

15 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

16 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

17 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

18 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

19 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

20 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

21 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

22 前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(a)と、前記した部分的にブロック化されたイソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(b)と、後者硬化剤中のブロック化されたイソシアネート基が前者付加物(a)中の活性水素に対して1.0〜1.00質量比とな

るような割合で配合せしめることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

により、水素数が可能な2置換基1基型で、しかも安定性の高い複環形成樹脂組成物を提供するものであって、エポキシ樹脂に第1級アミンおよび/または第2級アミンを反応させて得られる反応生成物(以下アミン付加物ともいう。)を酸性物質で中和せしめた上記付加物と、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を該アミン付加物の活性水素に、少なくとも2個のプロック化されたイソシアネート基を存在せしめるような割合で付加させて得られる付加生成物をさらに酸性物質で中和せしめた上記硬化剤とを、後者硬化剤中のプロック化されたイソシアネート基が前記付加物中の活性水素の10~100当量多になるような割合で、好ましくは20~70当量多の割合で配合されたものにして、耐熱性、付着性、表面平滑性などエポキシ樹脂本来のすぐれた物性を有し、しかも水溶性塗料として低公害あるいは省資源化がはかれる水溶性熱硬化型複環形成樹脂組成物を提供することにある。

ここにおいて、前記硬化剤とは、たとえば以下に記載するようにして得られる、エポキシ樹脂-アミン付加物と部分ブロック化イソシアネート化合物との反応物を酸性物質で中和して得られる水溶性で安定化されたものにして、エポキシ樹脂に第1級アミンおよび/または第2級アミンを反応させて得られるエポキシ樹脂-アミン付加物中の活性水素に、部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を、少なくとも2個のプロック化されたイソシアネート基が存在するように付加せしめて得られる反応物をさらに酸性物質で中和したものを指し、該ブロック化されたイソシアネート基におけるそれぞれプロック剤とイソシアネート基との解離平衡速度が温度に依存して比較的高温になると、このプロック剤が無難に解離して遊離のイソシアネート基が生成されて硬化剤としての役割を果たすものをいう。

この硬化剤は次のようにして2段階で製造される。まず、ポリイソシアネート化合物、好ましくはジイソシアネート化合物とプロック剤とを反応せしめて1分子中に遊離のイソシアネート基とプロック化されたイソシアネート基との両方が存在する一種の中間体を調整する。

他方、エポキシ樹脂、好ましくは1分子当り少なくとも2個のエポキシ基を有するポリエポキシ

ドに、第1級アミンおよび/または第2級アミンを、該アミン中の活性水素の当量数とエポキシ基当量数とが1:1の比率となるように反応させて得られるエポキシ樹脂-アミン付加物を調整する。

次いで、このエポキシ樹脂-アミン付加物中の活性水素に先の中間体、つまり部分的にブロック化されたイソシアネート化合物を付加せしめ、しかるのちこの付加生成物中に存在する第3級アミノ基を酸性物質で中和することにより硬化剤が得られる。

このさい、酸性物質で中和する前の段階、ないしはポリイソシアネート化合物が部分的にブロック化されて中間体を得る段階において、常態で固体である場合が多いので、そのような場合には適当な溶媒を用いて行なうのが好ましく、かかる溶媒としては遊離のイソシアネート基に対して不活性で、なおかつ相溶性のある、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドまたはジオキサンが代表的なものである。

そして、ポリイソシアネート化合物とプロック剤との反応は発熱反応であるので、この発熱の影響を最小にするように0℃以下、好ましくは50~15℃の温度で行なうのがよく、またこのさいのポリイソシアネート化合物とプロック剤との使用モル比率は1:0.9~1.1なる範囲が適当である。

他方、かくして得られた部分的にブロック化されたイソシアネート化合物をエポキシ樹脂-アミン付加物に反応させるときの温度は高温から100℃程度まであり、とくに30~70℃が好ましく、またこの反応は無触媒下でも、触媒の存在下でも行なうが、必要の場合には、この種の反応に常用されるウレタン化触媒が有効であり、ジブチル錫ジウリレート、2-エチルカプロン酸亜鉛、オクタン錫などの如き金属塩類を代表として挙げることもできる。

また、ポリイソシアネート化合物としては、1, 5-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、4, 4'-ジメチレンビス(シクロヘキシルイソシア

131

辦公 照 5 2 ~ 5 6 3 1

④

ネット)、 $\alpha$ -ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

さらに、プロラクタムとしては、モノール、クレ  
ゾール、 $\alpha$ -ブチルモノールの如きモノール 5  
ノール類、 $\gamma$ -ブチル、エチノール、プロパノール、  
 $\alpha$ -ブチノール、 $\alpha$ -ミルノール、 $\alpha$ -エ  
チルヘキサノール、シクロヘキサノール、モノ  
メチルグリコールエーテル、モノエチルグリコール  
エーテルの如きモノールノール類；アセトキシ、 10  
メチルセルローストキシム、ブタノキシム、  
シクロヘキサノキシム等の如きオキシム類；  
こはく酸クロ、 $\alpha$ -カプロラクタムの如きラク  
タム類； $\alpha$ -メチルアラニン、 $\alpha$ -メチルトル  
リンの如き第2級芳香アミンなどの一連の化合物 15  
が得られる。

ここにおいて、上記ブロンク測しと、特に、  
 比較的低温腐蝕性のものを使用するときは、当炭  
 酸化合物を構成する一方の前記エポキシ樹脂ーア  
 ミン付加物中の活性水素のすべてに、もう一方の  
 前記した部分的にブロンク化されたイソシアネート  
 化合物を付加せよ、かつ、こうした活性水素を  
 有さない溶剤を使用することによれば、該硬化剤  
 固の保存安定性が良く、増粘を防止することので  
 25

他方、本発明製成法における主剤ともいえる有機の水溶性エポキシ樹脂—アミン付加物(Ⅱ)は、エポキシ樹脂。好ましくは1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を有するポリエポキシドに、第1級アミンおよび/または第2級アミンを、該アミンの活性基が上記エポキシ基と当量に近いような比率、すなわち0.8—1.1:1なる比率で反応させて得られるエポキシ樹脂—アミン付加物を酢酸、乳酸などの酸性物質で中和することにより製造されるもので、なんらブロック化イソシアネートで変性されていないものをいう。

ここにおいて、上記の水溶性エポキシ樹脂—ア  
 ミン付加物は、および第2記した水溶性エポキシ樹脂  
 —アミン付加物変性剤を得るために使用される。  
 ポリエポキシDの代表的なものを例示すれば、エ  
 ビツクルとドリンまたは $\beta$ -メチルエビツクルヒ  
 ドリンとビスフェノールAまたはビスフェノール  
 Bとから得られるエポキシ樹脂、ノボラック樹脂  
 のポリアリジメチルエーテル、アミノフェノールの

ポリグリシジルエーテル、リンゴシンのグリシジルエーテル、テトラプロピレニフェノールAのグリシジルエーテル、ヒドロキシ安息香酸のグリシジルエーテル・エステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタントリメチロールプロパン、またビスフェノールAのエチレンオキサイドもしくはエポキシノキサイド付加物やその他の多価アルコールのポリグリシジルエーテル；アジピン酸、フタル酸、ヘキサドフタル酸またはダイマー酸のカルボン基とポリカルボンのポリグリシジルエステル。あるいはポリグリシジルアミンなどが挙げられ、そのほかにポリメチルグリシジルエーテルまたはポリメチルグリシジルエステルも使用でき、さらに場合には、より、ブチルグリシジルエーテル、オクタグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ブチルフエニルグリシジルエーテル、オクチルフエニルグリシジルエーテル、ノルフェニルグリシジルエーテルまたはアルグリシジルエーテル；「α-γ-イロウ」；（オランダのグリシジル社製、分岐炭素脂肪モノカルボン酸のグリシジルエステル）あるいはエポキシエポキシオキシドなどの環系モノエポキシ化合物を併用することかできる。さらにまた、前記したポリエポキシドをカルボキシ基含有化合物、フェノール性水酸含有化合物や塩基および／またはイソシアート基含有化合物と変換したのも使用することができる。

これらは単独であるいは2種以上の混合物として使用してもよい。

即ち、前記水溶性エポキシ樹脂—アミン付加物（試料中、（ $\gamma$ -メチル）エピクロヒドリンとビスフェノールAとから得られ、平均分子重が300—4500、好ましくは300—3500である範囲内にあるエポキシドを主成分とする）の好適とし、他方、前記脂肪族四環のエポキシ樹脂—アミン付加物としては、多価アルコールのポリグリシジルエーテルあるいはポリカルボン酸のポリグリシジルエステルを主成分とするのが好ましい。

部分的にブロック化されたイソソシアネート化合物を付加せしめる結果、分子量も大きくなり粘度も高くなり、水溶性もむずかしくなるので、好ましくは1300〜1900程度がよい。

さらに、この硬化剤因用として親水性の結晶を多く有するポリエポキシドを用いれば、これにより比較的分子量の高い、親水性を有さないビスフェノール系のグリシジルエーテルなどを用いたエポキシ樹脂-アミン付加物(4)に対してその水素化を補うことができる。

次に、かかる上記のポリエポキシドを酸性するの用に用いられる第1級アミンないしは第2級アミンとしては、とくに脂肪族アミノ化合物が好ましく、そのうちモノアミン化合物としては、プロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンの如きモノ-およびジアルキルモノアミン；エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミンの如きモノ-およびジアルコールモノアミンなどの一連の化合物が、ポリアミン化合物としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraミン；N-アミノ-エタノールアミン、ジエチルアミノプロピルアミンなどの一連の化合物が挙げられる。

また、これら上記の脂肪族アミノ化合物と併用することであるアミノ化合物としては、N-メチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルアミン、メキシリレンジアミン、4、4'-ジアミノジフェニルメタンの如き芳香族アミン化合物などが挙げられるが、得られるエポキシ樹脂-アミン付加物を酸性物質で中和するさいに該付加物の水溶性が損われぬ程度まで併用するのが好ましいことは勿論である。

そして、上記した各種のアミノ化合物のうちで、とくにポリアミン化合物を使用する場合には、前記ポリエポキシドとの付加反応中のゲル化を避けるべく、ポリエポキシドをポリアミン化合物中に溶解せしめる方法が好ましい。

また、かかるエポキシ樹脂-アミン付加物(4)の製造時においてその反応条件を厳密にすべく、あるいは該アミン付加物(4)もしくはかかるタイプのエポキシ樹脂-アミン付加物に対してさらに、部分的にブロック化されたイソソシアネート化合物を付加した硬化剤のそれぞれの反応終了後における

中和、水素化等の観点ないしは粘度を下げるべく溶媒を使用してもよく、こうした適当な溶媒としては、親水性のプロパノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール、3-メチル-2-ブトキシエタノール、2-エチルヘキサノールの如きものが挙げられる。

以上のようにして得られたそれぞれ水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(4)と、部分的にブロック化されたイソソシアネート化合物が付加された水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物硬化剤(5)とは、前者を酸性物質で中和するに先立って一旦配合しておき、しかるのち中和、水素化を行なってもよければ、それぞれを別個に酸性物質で中和し、水素化したのちに配合してもよく、本発明はこの両者を包含するものである。

かかる中和に使用される酸性物質としては、硫酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸の如き有機酸、あるいは硝酸、塩酸の如き無機酸が代表的なものである。かかる酸性物質の使用量は前記(4)、(5)両付加物を水に可溶となすに十分な量であることが必要であり、該両付加物中に存在する酸性アミン塩基重量に対し、0.3〜0.8倍の酸当量となるのが好ましい。

このようにして得られた本発明の被覆組成物は、そのまますりやりの形で、あるいは傾斜ないしは塗料などの慣用の着色剤で着色された形で、スプレー、はけ塗り、ローラーコーティング、浸漬塗りなどの適当な方法で、金属、スレート、アスベストなどに塗装し、前記ブロック化剤の解離温度付近で焼付けて用いるのに適している。このさい、かかるブロック化剤の解離温度を下げる目的でウレタン生成用触媒を配合物に対して0.01〜4重量%の範囲で添加してもよく、かかる触媒としてはジブチル錫ジワウレート、酢酸錫、オクチル錫のような酸性化合物が好ましいが、勿論その他公知常用のウレタン生成用触媒も用いられる。

また、本発明組成物を構成する前記した水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(4)と水溶性硬化剤(5)とのそれぞれには第3級アミノ基が含まれており、該アミノ基は酸性物質で中和されてカチオン種となるので、本発明組成物をカチオン電着法に用いて金属表面上に塗膜を形成することもできる。

次に、本発明を実施例により具体的に説明することとするが、以下において部および重量部の

(5)

特許 第59-5531

10

9

は、特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする

#### 参考例 1

水溶性エポキシ樹脂-アミン付加物(6)の調製例  
エポキシ当量が979である「エポクロン4050」5  
(大日本インキ化学工業(株)製ビスフェノールA  
-エポキロヒドリン型エポキシ樹脂)979g  
を、ブチルセロソルブの568gに溶解し、次い  
でこれに90~100℃で約1時間に亘つて75.1  
gのN-メチルエタノールアミンを滴下し、しか  
るのち120℃に1時間保持して、不揮発分65  
多のエポキシ樹脂-アミン付加物(ア-1)  
を得た。

#### 参考例 2

同上

エポキシ当量が784である「エポクロン  
3050」(同上)の3056gを1759gの  
ブチルセロソルブに溶解し、次いでこれに65.1  
gのモノエタノールアミンを90~100℃で約  
1時間を要して滴下し、続いて同温度において約  
1時間に亘り150.2gのN-メチルエタノール  
アミンを滴下し、しかるのち120℃に1時間保  
持して、不揮発分65多のエポキシ樹脂-アミン  
付加物(ア-2)を得た。

#### 参考例 3

同上

エポキシ当量346なるビスフェノールA-  
エポキロヒドリン型エポキシ樹脂の546gを  
使用し、かつ、ブチルセロソルブおよびN-メチ  
ルエタノールアミンの量をそれぞれ43.8gおよ  
び75.1gに変更する以外は、参考例1と同様の  
操作を繰返して、不揮発分70多のエポキシ樹脂  
-アミン付加物(ア-3)を得た。

#### 参考例 4

同上

エポキシ当量1,088なるビスフェノールA-  
β-メチルエポキロヒドリン型エポキシ樹脂  
の1,088gを使用し、かつ、ブチルセロソルブ  
の量を49.8gに変更する以外は、参考例3と同  
様に行なつて、不揮発分70多のエポキシ樹脂-  
アミン付加物(ア-4)を得た。

#### 参考例 5

同上

エポキシ当量200なるビスフェノールA-

エポキロヒドリン型エポキシ樹脂の200gに、  
ウレタンポリマーとして、ポリプロピレン  
リコールのトリレンジイソシアネート付加物  
(NCO含有率=5多)の10gを加えて100  
℃で3時間反応し、さらにこれに75.1gのビス  
フェノールAを反応せしめて、エポキシ当量  
970なるウレタン変性されたエポキシ樹脂を得  
た。

次いで、Cの実質エポキシ樹脂295gを171  
gのブチルセロソルブに溶解し、90~100℃  
で約1時間に亘つて22.8gのN-メチルエタノ  
ールアミンを滴下し、しかるのち120℃で1時  
間保持して、不揮発分65多のエポキシ樹脂-ア  
ミン付加物(ア-5)を得た。

#### 参考例 6

部分ブロウク化イソシアネート付加エポキシ樹  
脂-アミン付加物硬化剤(6)の調製例  
エポキシ当量174なるポリプロピレンリコ  
ールのα-メチル-β-グリジンエタノール(174  
gと、75.1gのN-メチルエタノールアミンに  
90~100℃で約1時間に亘つて滴下せしめた  
のち、さらに120℃に1時間保持して、エポキ  
シ樹脂-アミン付加物を得た。

次いで、50℃まで冷却したのち、上記付加物  
に1.6gのジオキサンを加え、続いて予め1.74  
gの2,4-トリレンジイソシアネート(55多  
ジオキサン希釈として使用)に30℃以下で871  
gのメチルエチルケトンオキサンを反応せしめて  
得られた半ブロウク化イソシアネートの6.8多  
溶解80.66gを、50℃以下で3時間に亘つて  
滴下し、さらにCの反応混合物を50℃で約1時  
間保持し、しかるのち11.9gのブチルセロソ  
ルブを加えて、不揮発分65多なる半ブロウク化  
イソシアネート基の付加されたエポキシ樹脂-ア  
ミン付加物硬化剤(B-1)を得た。

#### 参考例 7

同上

エポキシ当量303なるポリプロピレンリコ  
ール-β-グリジンエタノール303g、およびジエ  
タノールアミン10.8gを使用し、かつ、ジオキ  
サン、参考例6で用いたメチルエチルケトンオ  
キシム半ブロウク化2,4-トリレンジイソシア  
ネートの65多ジオキサン希釈およびブチルセロ  
ソルブの量をそれぞれ7.8g、7.9gおよび142

9に、そして上記ジエタノールアミンの滴下時間を2時間に変更する以外は、参考例9と同様の操作を繰返して不揮発分65重量半ブロック化イソシアネート基が付加したエポキシ樹脂-アミン付加硬化剤(B-2)を得た。

参考例 8

同上

エポキシ当量142なるトリメチロールプロパン・トリグリシジルエーテル142gを75.1gのN-メチルエタノールアミンに、90~100℃で約3時間に亘つて滴下し、さらに120℃に1時間保持した。

次いで50℃に冷却したのち、これに43.1gのジオキサンを加え、続いて参考例6で用いたメチルエチルケトンオキシラン半ブロック化トリレンジイソシアネートの55多ジオキサン添量403.3gを60℃以下で約3時間に亘つて滴下した。

この反応混合物を50℃に約1時間保持したのち、73.7gのブチルセロソルブを加えて不揮発分65重量半ブロック化イソシアネート基が付加したエポキシ樹脂-アミン付加硬化剤(B-3)を得た。

参考例 9

同上

参考例7と同様にしてエポキシ樹脂-アミン付加物を得た。次いで、これを50℃に冷却したのち、134.9gのジオキサンを加え、続いて予め、1.741gの2,4-トリレンジイソシアネートに1.073gのジオキサンと0.29gのジブチル錫ジラウレートを加え、15~30℃で76.1gのエチレンジグリコール・モノメチルエーテルを反応させて得られた半ブロック化イソシアネートの70多ジオキサン添量702.2gを60℃で3時間に亘つて滴下した。

しめるのち、この反応混合物を50℃で約1時間保持したのち、145gのブチルセロソルブを加えて不揮発分65重量半ブロック化イソシアネート基が付加したエポキシ樹脂-アミン付加硬化剤(B-4)を得た。

実施例 1

参考例1で得られたエポキシ樹脂-アミン付加物ワニス(A-1)70部、参考例7で得られた硬化剤(B-2)30部および酢酸1.93部を混合し、さらにイオン交換水で希釈して、粘度

(フオードカブ板4:25%)が約30秒になるように調整した。

次いで、かくして得られた水性クリヤー塗料をハンドスプレーにて、サンドペーパー(#400)処理後にアセトン脱脂した冷間圧延鋼板(71SG-3141)上に塗布し、160℃で20分間焼付けして塗膜を得た。その塗膜性能の試験結果は表1表に示した。

実施例 2

参考例2で得られたエポキシ樹脂-アミン付加物ワニス(A-2)70部、参考例7で得られた硬化剤(B-2)30部および酢酸1.64部を混合し、以後は実施例1と同様の操作を繰返して塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

実施例 3

参考例2で得られたワニス(A-2)83部、参考例8で得られた硬化剤(B-3)17部および酢酸1.74部を混合し、以後は実施例1と同様の操作を繰返して塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

実施例 4

参考例3で得られたワニス(A-3)70部、参考例6で得られた硬化剤(B-1)30部および酢酸2.20部を混合し、以後は実施例1と同様の操作を繰返して塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

実施例 5

参考例3で得られたワニス(A-3)70部、参考例8で得られた硬化剤(B-3)30部および酢酸2.42部を混合し、以後は実施例1と同様にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

実施例 6

参考例4で得られたワニス(A-4)70部、参考例5で得られた硬化剤(B-1)30部および酢酸2.02部を混合し、以後は実施例1と同様にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。

実施例 7

参考例4で得られたワニス(A-4)70部、参考例7で得られた硬化剤(B-2)30部および酢酸1.96部を混合し、以後は実施例1と同様にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第1表に示した。



(7)

特公 昭 59-5631

13

14

実施例 8

参考例 5 で得られたワニス (A-5) 7.9 部、  
参考例 7 で得られた硬化剤 (B-2) 3.0 部および  
酢酸 1.9 4 部を混合し、以後は実施例 1 と同様  
にして塗膜を得た。その塗膜性能の結果を第 1 表  
に示した。

実施例 9

参考例 5 で得られたワニス (A-5) 7.7 部、  
参考例 8 で得られた硬化剤 (B-3) 2.3 部および  
酢酸 2.1 8 部を混合し、以後は実施例 1 と同様  
にして塗膜を得た。その塗膜についての性能試験  
結果を第 1 表に示した。

実施例 10

参考例 5 で得られたワニス (A-5) 7.6 部、  
参考例 9 で得られた硬化剤 (B-4) 3.0 部およ

び酢酸 1.9 0 部を混合し、さらにイオン交換水  
3.3 2 部を添加して固形分 1.5 部、 $\eta$  6.0 なる  
電着液を作り、冷間圧延鋼板をカソードとして、  
13.0 V なる電圧で 1 分間電着せしめ、水洗し  
たのち 22.0°C で 2.0 分間焼付けして塗膜を得た。  
その塗膜性能の結果は第 1 表に示した。

比較例

水溶性アルキッド樹脂「ウォーターゾール S-  
126」(大日本インキ化学工業(株)製品;不揮  
発分 50 部)の 8.5 部と、水溶性メラミン樹脂「ワ  
ーターゾール S-695」(同上社製品;不揮  
発分 8.5 部)の 1.5 部とを混合した以外は、実施  
例 1 と同様の操作を繰返して塗膜を得た。その塗  
膜性能の試験結果を第 1 表に示した。

第 1 表

主 部	材 質	厚 (mm)	実 測 例										比較 例
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
			A-1	A-2	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5	A-5	
腐 蝕 耐	エポキシ樹脂-アミン付加物		A-1	A-2	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-5	A-5	「ワタ-ターノ」 「A-8-125」
	半プロツク化ジイソシアート付加 シスエポキシ樹脂-アミン付加物		B-2	B-2	B-3	B-1	B-3	B-1	B-2	B-2	B-3	B-4	「ワタ-ターノ」 「A-8-125」
腐 蝕			21 ± 2										21 ± 2
腐 蝕 耐 性	三蒸「ユニ」銅板 (1kg)		3H	3H	3H	3H	2H	2H	2H	2H	3H	2H	2H-3H
	クロスカット		100/100										100/100
	試験	1mm幅セロフアンテープ貼着											
デューピング	凹	1 kg (cm)	>50	>50	>50	>50	>50	30	30	>50	40	>50	20
	凸	1 kg (cm)	>50	>50	>50	>50	>50	30	30	>50	40	>50	20
エリクセン		mm	>6	>6	>6	>6	>6	4	4	>6	6	>6	4
	往 復	50 回	優	優	優	優	優	良	良	良	優	優	可
断片剥離	180度屈曲クロスカット部		2	3	<1	2	2	4	4	<1	<1	<1	5
	セロフアンテープ粘着部 (mm)												